

Japanese Patent Laid-open Publication No. HEI 9-268250 A

Publication date: October 14, 1997

Applicant: NIPPON ZEON CO LTD

Title: THERMOPLASTIC NORBORNENE-BASED RESIN COMPOSITION

5

[Scope of Claim for Patent]

[Claim 1] A resin composition comprising (a) a thermoplastic norbornene-based resin compounded with (b) a hindered amine-based light stabilizer, (c) a phenol-based antioxidant, and (d) a phosphorus-based antioxidant.

10

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Technical Field of the Invention]

The present invention relates to a thermoplastic norbornene-based resin composition which is transparent and excellent in heat stability.

15

[0010] In the present invention, the number-average molecular weight of the thermoplastic norbornene-based resin, in terms of polyisoprene-equivalent molecular weight determined by GPC (gel permeation chromatography) using cyclohexane, is 10,000 or more, preferably 15,000 or more, more preferably 20,000 or more, and is 200,000 or less, preferably 100,000 or less, more preferably 50,000 or less. When the molecular weight is too low, mechanical strength is low, while when the molecular weight is too high, molding is difficult. In the case of the polymer having unsaturated bonds in its major-chain structure, such as the ring-opened polymer consisting of norbornene-type monomers, the main-chain structure is preferably saturated by hydrogenation. When hydrogenation is carried out, the

20

25

30

degree of hydrogenation of the main-chain structure is made preferably 90% or more, more preferably 95% or more, still more preferably 99% or more. When there are many unsaturated bonds in the major-chain structure owing to a low degree of hydrogenation, the polymer is poor in heat resistance, etc., thus making its stable use for a long time difficult in some cases.

10 [0012] (Light stabilizer)

The hindered amine-based heat stabilizer (b) used in the present invention is a compound usually having, in its structure, a 3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl group and a 2,2,6,6-tetramethylpyridyl group or a 1,2,2,6,6-pentamethyl-4-pyridyl group, and specific examples include 1-[2-[3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionyloxy] ethyl]-4-[3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionyloxy]-2,2,6,6-tetramethyl piperidine (for example, Sanol LS-2626, manufactured by Sankyo Co., Ltd.), 2-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)-2-n-butyl malonic acid-bis-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl) (for example, Tinuvin 144, manufactured by Nihon Ciba Geigy), etc.

[0013] (Antioxidant) In the present invention, the phenol-based oxidant (c) and the phosphorus-based antioxidant (d) are used as the antioxidant in the present invention.

[0014] Examples of the phenol-based antioxidant (c) include hindered phenol-based antioxidants such as 1,6-hexane diol-bis[3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate], pentaerythrytyl-tetrakis[3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate], octadecyl-3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate, 1,3,5-trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl) benzene, commercially available products such as Adeka Stab A0-20, Adeka Stab A0-60, Adeka Stab A0-

80, Adeka Stab A0-330 (these 4 products are manufactured by Asahi Denka Co., Ltd.) and Irganox 1010 (manufactured by Ciba Geigy).

[0015] Examples of the phosphorus-based antioxidant (d) include tris(2,4-di-t-butylphenyl) phosphite, tetrakis(2,4-di-t-butylphenyl)-4,4'-biphenylene diphosphonite, bis(2,6-di-t-butyl-4-methylphenyl) pentaerythritol-di-phosphite, bis(2,4-di-t-butyl) pentaerythritol-di-phosphite, 2,2'-methylene bis(4,6-di-t-butylphenyl) octyl phosphite, 2,2'-ethylidene bis(4,6-di-t-butylphenyl) fluorophosphonite, tris(monononylphenyl) phosphite, etc.

[0024] Furthermore, examples of the lubricant include compounds known as described in Japanese Patent Application Laid-open No. S63-273666, having structures formed by partially esterifying polyvalent alcohols, for example, glycerin monostearate, glycerin monolaurate, glycerin distearate, pentaerythritol monostearate, pentaerythritol distearate, pentaerythritol tristearate, etc.; compounds known as described in Japanese Patent Application Laid-open No. H3-39403, formed by partially etherifying polyvalent alcohols such as 3-(4-nonylphenyloxy)-1,2-propane diol, 3-(behenyloxy)-1,2-propane diol, 2,2-bis[4-(2,3-dihydroxypropyloxy) phenyl] propane, etc.; compounds having a structure wherein all OH groups of an alcohol are bound via ester linkages to an OH group-containing saturated fatty acid, for example, 12-hydroxystearic acid triglyceride, 12-hydroxystearic acid stearyl alcohol, pentaerythritol-tetra-12-hydroxy stearate, ethylene glycol-di-12-hydroxy stearate, propylene glycol-di-12-hydroxy stearate, etc.; and compounds having a structure wherein some OH groups of an alcohol are bound via ester linkages

to an OH group-containing saturated fatty acid, for example,
12-hydroxystearic acid monoglyceride.

5 [0034] (Usage)

The molding material of the present invention is used in, for example, optical materials such as optical disks (read-only disks on which images and voices are recorded, such as a compact disk, a laser disk, a digital video disk, 10 CD-ROM, etc., CD-R capable of re-writing and reading information, phase change-type disks capable of writing, reading, eliminating and overwriting information, photo-magnetic disks, etc.), optical lenses (camera lenses, pickup lenses for optical disks, f θ lenses for laser 15 printers, spectacle lenses, etc.), a prism, a light diffusion plate, an optical card, an optical fiber, an optical mirror, a liquid crystal display substrate, a light guide plate, a polarizing film, a retardation film, etc.; medical instruments such as containers for liquid, powder 20 or solid pharmaceutical preparations (container for liquid pharmaceutical preparation for injection, ampoule, vial, pre-filled syringe, transfusion bag, sealed pharmaceutical bag, press-through package, solid pharmaceutical container, eye-drop container, etc.), sampling containers (sampling 25 test tube for blood examination, cap for pharmaceutical containers, blood collection tube, sample container, etc.), medical instruments (hypodermic syringe, etc.), containers for sterilizing medical instruments (for surgical knife, for forceps, for gauze, for contact lenses, etc.), 30 laboratory/analysis instruments (beaker, Petri dish, flask, test tube, centrifuge tube, etc.), medical optical parts (plastic lens for medical examination, etc.), piping materials (medical transfusion tubes, piping, connectors,

valves, etc.), artificial organs and parts thereof (cavity
lining, artificial heart, artificial dental root, etc.);
electronic part-treating instruments such as treatment or
delivery containers (tank, tray, carrier, casing, etc.),
5 protective materials (carrier tape, separation/film, etc.),
piping (pipe, tube, valve, flow meter, filter, pump, etc.),
and containers for liquid (sampling container, bottle,
ampoule bag, etc.); electrical insulating materials such as
covering materials (for electric wire, for cable, etc.),
10 electronic instrument body for public welfare and industry
(copier, computer, printer, TV set, video deck, video
camera, etc.), and structural members (parabolic antenna
structural member, flat antenna structural member, radar
dome structural member, etc.); circuit substrates such as
15 general circuit substrate (rigid print substrate, flexible
print substrate, multilayer print circuit board, etc.) and
high-frequency circuit substrates (circuit substrate for
satellite communication instruments, etc.); base materials
for transparent electroconductive film (liquid crystal
20 substrate, optical memory, face heater element, etc.);
sealing medium such as semiconductor sealing medium
(transistor sealing medium, IC sealing medium, LSI sealing
medium, LED sealing medium, etc.) and electrical/electronic
part sealing medium (motor sealing medium, condenser
25 sealing medium, switch sealing medium, sensor sealing
medium, etc.); automobile interior decorating materials
such as covers for room mirrors and meters; and automobile
exterior decorating materials such as covers for door
mirrors, fender mirrors, beam lenses, lights, etc.
30 [0035] (Mode)

The mode of the present invention includes, for
example:

- (1) A resin composition comprising (a) a thermoplastic norbornene-based resin compounded with (b) a hindered amine-based light stabilizer, (c) a phenol-based antioxidant and (d) a phosphorus-based antioxidant;
- 5 (2) The resin composition described in the above-mentioned (1), wherein the number-average molecular weight of the thermoplastic norbornene-based resin (a), in terms of polyisoprene-equivalent molecular weight determined by gel permeation chromatography using toluene, is 10,000 to
- 10 200,000;
- (3) The resin composition described in the above-mentioned (1) or (2), wherein the thermoplastic norbornene-based resin (a) is saturated to a degree of 90% or more by hydrogenating unsaturated bonds in the main-chain structure
- 15 of the ring-opened polymer of norbornene-type monomers;
- (4) The resin composition described in any one of the above-mentioned (1) to (3), wherein the thermoplastic norbornene-based resin (a) has a glass transition temperature of 110 to 200°C;
- 20 (5) The resin composition described in any one of the above-mentioned (1) to (4), which comprises 100 parts by weight of the thermoplastic norbornene-based resin (a) compounded with 0.03 to 1 part by weight of the hindered amine-based light stabilizer (b), 0.002 to 2 parts by
- 25 weight of the phenol-based antioxidant (c), and 0.002 to 1 part by weight of the phosphorus-based antioxidant (d);
- (6) The resin composition described in any one of the above-mentioned (1) to (5), which is further compounded with (e) an UV absorber;
- 30 (7) The resin composition described in the above-mentioned (6), which comprises 100 parts by weight of the thermoplastic norbornene-based resin (a) blended with 0.005 to 1 part by weight of the UV absorber (e);

- (8) The resin composition described in the above-mentioned (6) or (7), wherein the UV absorbent (e) contains a benzotriazole-based UV absorber and/or a benzophenone-based UV absorber;
- 5 (9) The resin composition described in any one of the above-mentioned (1) to (8), which is an optical material;
- (10) A molded product comprising the resin composition described in the above-mentioned (8) or (9); and
- (11) The molded product described in the above-mentioned
- 10 (10), which is an optical part.

[0036]

[Examples]

The present invention is explained below in more detail with reference to Reference Example, Examples, and

15 Comparative Examples. In a weatherability test, a sample was irradiated with ultraviolet light for 200 hours at a black panel temperature of 63°C with a UV-ray fade meter, and in a heat resistance test, a sample was left at 85°C for 700 hours.

20 [0037] Reference Example 1

(Production of ring-opened polymer)

300 parts by weight of 1,4'-methano-1,4,4a,9a-tetrahydrofluorene, 1.1 parts by weight of 1-hexene, 11 parts by weight of 0.3 wt% tungsten chloride solution in

25 toluene, and 0.6 part by weight of tetrabutyl tin were added in a nitrogen atmosphere to 690 parts by weight of dehydrated toluene and polymerized at 60°C at ordinary pressures for 1 hour. By high performance liquid chromatography (polyethylene-equivalent molecular weight)

30 using toluene as the solvent, the resulting polymer had a number-average molecular weight (Mn) of 17,700, a weight-

average molecular weight (M_w) of 35,400, and a molecular weight distribution (M_w/M_n) of 2.00.

[0038] (Production of hydrogenated product)

To 240 parts by weight of this polymerization reaction solution were added 6 parts by weight of an alumina-supported nickel catalyst (0.70 part by weight of nickel and 0.2 part by weight of nickel oxide per 1 part by weight of the catalyst; pore volume of $0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$; specific surface area of $300 \text{ cm}^2/\text{cm}$) and 5 parts by weight of isopropyl alcohol, and the mixture was reacted at 230°C , 45 kgf/cm^2 , for 5 hours in an autoclave.

[0039] The resulting hydrogenation reaction solution from which the hydrogenation catalyst had been removed by filtration was poured into a mixed solvent of 250 parts by weight of acetone and 250 parts by weight of isopropanol under stirring, to precipitate a resin which was then recovered by filtration. The resin was washed with 200 parts by weight of acetone and then dried at 100°C for 24 hours in a vacuum dryer at a reduced pressure of 1 mmHg or less. The yield was 99%. $^1\text{H-NMR}$ analysis indicated that the degree of hydrogenation of double bonds in the main chain of the polymer was 99.9% or more, and the degree of hydrogenation of the aromatic ring structure of the polymer was 99.8%. According to high performance liquid chromatography (polyisoprene-equivalent molecular weight) using cyclohexane as the solvent, the number-average molecular weight (M_n) of the resulting hydrogenation product was 22,600, and the weight-average molecular weight (M_w) was 42,500, and the molecular weight distribution (M_w/M_n) was 1.88, and the glass transition temperature (T_g) was 136°C . The stress-optical coefficients C_R and C_G of its

press-molded sheet of 1 mm in thickness were $1370 \times 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$ and $-5.0 \times 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$, respectively.

[0040] This hydrogenated product was injection-molded at a resin temperature of 350°C to prepare a donut-shaped disk of 1.2 mm in thickness and 12.5 cm in diameter in accordance with compact disk standards and measured for its light transmittance (wavelength 830 nm), double refractive index (double path, wavelength 633 nm) and water absorptivity. The results indicated that the double refractive index (radius of the disk was in the range of 25 to 60 nm) was 10 nm or less, and the water absorptivity was 0.1% or less.

[0041] Similarly, a 90 mm x 10 mm flat plate of 1 mm in thickness was prepared from the hydrogenated product, and this flat plate was fixed to a curved surface of a jig which had been obtained by dividing, into equal four parts with the same shape, an elliptic cylinder of 10 mm in height in an oval form having a section of 200 mm in major axis and 80 mm in minor axis, and then dipped for 1 hour in lard at 25°C , but cracking was not recognized. The threshold stress was not less than 750 kgf/cm^2 .

[0042] Further, the above disk was dipped in ethyl acetate and acetone at room temperature for 20 hours, and a change in its outward appearance was observed. With respect to chemical resistance, the disk was dipped in 97.6% sulfuric acid and 28% ammonia water at room temperature for 20 hours, and then a change in its outward appearance was observed.

[0043] Example 1

100 parts by the hydrogenated product obtained in the Reference Example 1 were compounded as the thermoplastic norbornene-based resin (a) with 0.2 part by weight of the hindered amine-based light stabilizer (b) (= 1-[2-[3-(3,5-

di-t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionyloxy] ethyl]-4-[3-3,5-
di-t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionyloxy)-2,2,6,6-
tetramethyl piperidine, Sanol LS-2626, manufactured by
Sankyo Co., Ltd.), 0.1 part by weight of the hindered
5 phenol-based antioxidant (c) (= Irganox 1010, manufactured
by Ciba Geigy), 0.05 part by weight of the phosphorus-based
antioxidant (d) (= 2,2-methylene bis(4,6-di-t-butyl phenyl)
octyl phosphite, HP-10, manufactured by Asahi Denka Co.,
Ltd.), and 0.05 part by weight of the UV absorber (e) (= 2-
10 (2'-hydroxy-5'-t-octylphenyl) benzotriazole, SEESORB709,
manufactured by Shiraishi Calcium Kaisha, Ltd.), and the
mixture was kneaded in a twin screw extruder (TEM-35B
manufactured by Toshiba Machine Co., Ltd., screw diameter
37 mm, L/D=32, screw revolution 250 rpm, resin temperature
15 265°C, feed rate 10 kg/hour) to give pellets of the
composition of the present invention.

[0044] The pellets were injection-molded under the
following conditions to produce a 50 mm x 90 mm test
specimen of 3 mm in thickness.

20 Molding machine: IS-350FB-19A by Toshiba Machine Co., Ltd.
Clamp pressure: 80 t
Resin temperature: 280°C
Mold temperature: 100°C at both the fixed side and movable
side.

25 [0045] The light transmittance of this test specimen at a
wavelength of 430 nm was 90.2%, and its light transmittance
was 88.9% after the weatherability test or 87.7% after the
heat resistance test.

[0046] A disk formed from the resulting pellets in
30 accordance with compact disk standards was measured in the
same manner as in the Reference Example 1, and as a result,
the double refractive index was 10 nm or less; the water

absorptivity was 0.1% or less; when dipped for 1 hour in
lard at 25°C, cracking was not observed in the disk; the
threshold stress was not less than 750 kgf/cm²; when the
disk was dipped for 20 hours in ethyl acetate, acetone,
5 97.6% sulfuric acid and 28% ammonia water, respectively, a
change in outward appearance was not observed. It was thus
found that the properties of the thermoplastic norbornene-
based resin (a) are hardly influenced by compounding with
the hindered amine-based light stabilizer (b), the hindered
10 phenol-based antioxidant (c), the phosphorus-based
antioxidant (d), and the UV absorber (e).

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-268250

(43) 公開日 平成9年(1997)10月14日

(5i) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 65/00	L N Y		C 0 8 L 65/00	L N Y
C 0 8 K 5/13			C 0 8 K 5/13	
5/3435			5/3435	
5/53			5/53	
C 0 8 L 45/00	L K B		C 0 8 L 45/00	L K B
審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 8 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-103549

(22) 出願日 平成8年(1996)3月29日

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 多田 充

神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日

本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72) 発明者 保坂 享

神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日

本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72) 発明者 小原 禎二

神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日

本ゼオン株式会社総合開発センター内

(54) 【発明の名称】 熱可塑性ノルボルネン系樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 耐候性、耐光性、耐熱性などに優れ、樹脂の劣化が小さく、特に長期間高温環境下に放置された場合の劣化が小さく、白濁せずに透明であって、複屈折が小さい、吸水率が小さい、耐油脂劣化性が小さい、限界応力が高い、耐溶媒性・耐薬品性に優れるといった熱可塑性ノルボルネン系樹脂の特性をほとんどそのままゆうしている熱可塑性ノルボルネン系樹脂組成物を得る。

【解決手段】 熱可塑性ノルボルネン系樹脂 (例えば、1, 4-メタノー-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロフルオレンの開環重合体の水素添加物など) 100重量部に対し、(b) ヒンダードアミン系耐光安定剤0.03~1重量部、(c) フェノール系酸化防止剤0.002~2重量部、および(d) リン系酸化防止剤0.002~1重量部を配合する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 熱可塑性ノルボルネン系樹脂に、
(b) ヒンダードアミン系耐光安定剤、(c) フェノール系酸化防止剤、および(d) リン系酸化防止剤を配合してなる樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、透明で耐熱安定性に優れた熱可塑性ノルボルネン系樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】熱可塑性ノルボルネン系樹脂は、耐薬品性、耐熱性、透明性、電気特性、耐熱劣化性、耐候劣化性、耐光劣化性などに優れた特性を有し、医療用材料、電気部品材料などを始めとして、広い範囲で成形材料として使用されはじめている。しかし、技術の進歩に伴い、技術分野によっては要求性能もより高いものになり、それに従って、より高い耐劣化性の材料への改良が望まれている。

【0003】耐光劣化性の改良のために、(a) 熱可塑性ノルボルネン系樹脂に、(b) ヒンダードアミン系耐光安定剤や(e) ベンゾトリアゾール系やベンゾフェノン系の紫外線吸収剤を配合することは知られており、

(b) 安定剤と(e) 吸収剤を併用すること、さらには(d) リン系安定剤を併用することも知られている(特開平4-154862号公報など)。しかし、これらの配合系は具体的な例がなく、実際には光安定効果や酸化防止効果が不十分で、耐候性、耐熱性などが不十分になる場合があった。

【0004】しかし、一方、(a) 熱可塑性ノルボルネン系樹脂に耐光安定効果の大きな(b) ヒンダードアミン系安定剤と酸化防止効果の大きな(c) フェノール系酸化防止剤を併用して配合した組成物は拮抗作用により塩を形成して白濁してしまう場合があり、透明性が必要な用途には使用できなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、熱可塑性ノルボルネン系樹脂の透明性など優れた特性を有したまま、耐光劣化性を改良することを目指して、鋭意研究を重ねた。

【0006】

【課題を解決するための手段】その結果、本発明者らは熱可塑性ノルボルネン系樹脂に特定の耐光安定剤、および酸化防止剤を2種類組み合わせることで、得られる熱可塑性ノルボルネン系樹脂組成物の透明性、耐熱性、耐薬品性、電気特性などを損なわず、樹脂単独に比較して耐光安定性を改良するばかりか、耐熱安定性も改良され、特に長期間に渡り高温に保持しても劣化が少なくなることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0007】かくして本発明によれば、(a) 熱可塑性

ノルボルネン系樹脂に、(b) ヒンダードアミン系耐光安定剤、(c) フェノール系酸化防止剤、および(d) リン系酸化防止剤を配合してなる樹脂組成物が提供される。

【0008】

【発明の実施の形態】

(熱可塑性ノルボルネン系樹脂) 本発明に用いる(a) 熱可塑性ノルボルネン系樹脂は、特開平1-168725号公報、特開平1-190726号公報、特開平3-14882号公報、特開平3-122137号公報、特開平4-63807号公報、特開平6-298956号公報などで公知の樹脂であり、具体的には、ノルボルネン系単量体の開環重合体水素添加物、ノルボルネン系単量体の付加型重合体、ノルボルネン系単量体とオレフィンの付加型重合体などが挙げられる。

【0009】ノルボルネン系単量体も、上記公報や特開平2-227424号公報、特開平2-276842号公報、特開平6-80792号公報などで公知の単量体であって、例えば、ノルボルネン、そのアルキル、アルキリデン、芳香族置換誘導体およびこれら置換または非置換のオレフィンのハロゲン、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基などの炭素と水素以外の元素を含有する置換基を有する置換体、例えば、2-ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、5, 5-ジメチル-2-ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、5-ブチル-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-シアノ-2-ノルボルネン、5-メチル-5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-フェニル-2-ノルボルネン、5-フェニル-5-メチル-2-ノルボルネン、5-ヘキシル-2-ノルボルネン、5-オクチル-2-ノルボルネン、5-オクタデシル-2-ノルボルネンなど；ノルボルネンに一つ以上のシクロペンタジエンが付加した単量体、その上記と同様の誘導体や置換体、例えば、1, 4:5, 8-ジメタノ-2, 3-シクロペンタジエノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、6-メチル-1, 4:5, 8-ジメタノ-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、1, 4:5, 10:6, 9-トリメタノ-2, 3-シクロペンタジエノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 5a, 6, 9, 9a, 10, 10a-ドデカヒドロアントラセンなど；シクロペンタジエンがディールス・アルダー反応によって多量化した多環構造の単量体、その上記と同様の誘導体や置換体、例えば、ジシクロペンタジエン、2, 3-ジヒドロジシクロペンタジエンなど；シクロペンタジエンとテトラヒドロインデンなどの付加物、その上記と同様の誘導体や置換体、例えば、1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロフルオレン、1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 4

3

b., 5, 8, 8a, 9a-オクタヒドロフルオレン、5, 8-メタノ-2, 3-シクロペンタジエノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレンなど; などが挙げられる。これらを単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。2種以上を併用した例としては、ジシクロペンタジエン25~65重量%と5, 8-メタノ-2, 3-シクロペンタジエノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン75~35重量%を開環共重合して水素添加した樹脂などが例示される。

【0010】本発明においては、熱可塑性ノルボルネン系樹脂の数平均分子量は、シクロヘキサンを用いたGPC (ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィ) 法で測定したポリイソブレン換算値で、10, 000以上、好ましくは15, 000以上、より好ましくは20, 000以上、200, 000以下、好ましくは100, 000以下、より好ましくは50, 000以下のものである。分子量が小さすぎると機械的強度が低く、大きすぎると成形が困難になる。なお、ノルボルネン系単体の開環重合体のように主鎖構造に不飽和結合を有する場合は、水素添加することにより、主鎖構造を飽和させることが好ましい。水素添加する場合は、主鎖構造の水素添加率が、90%以上にすることが好ましく、95%以上にすることがより好ましく、99%以上にすることが特に好ましい。水素添加率が低く、主鎖構造中の不飽和結合が多いと、耐熱劣化性等に劣り、長期間の安定した使用が困難となる場合がある。

【0011】また、熱可塑性ノルボルネン系樹脂のガラス転移温度 (以下、T_gという) は、110℃以上のものが好ましく、120℃以上のものがより好ましく、130℃以上のものが特に好ましく、かつ200℃以下のものが好ましく、180℃以下のものがより好ましい。T_gが低すぎると耐熱性が不足し、高すぎると熔融成形が困難になる。

【0012】(耐光安定剤) 本発明で用いる (b) ヒンダードアミン系耐光安定剤は、通常構造中に3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル基、ならびに2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジル基または1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル基を有している化合物であって、具体的には、1-[2-(3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ) エチル]-4-(3-3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン (例えば、サノール LS-2626、三共株式会社製)、2-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-*n*-ブチルマロン酸-ビス-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) (例えば、Tinuvin 144、日本チバガイギー株式会社製) などが挙げられる。

4

【0013】(酸化防止剤) 本発明においては、酸化防止剤として、(c) フェノール系酸化防止剤と (d) リン系酸化防止剤が使用される。

【0014】(c) フェノール系酸化防止剤としては、1, 6-ヘキサンジオール-ビス [3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、ペンタエリスリチル-テトラキス [3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼンなどや、市販品として販売されているアデカスタブA0-20、アデカスタブA0-60、アデカスタブA0-80、アデカスタブA0-330 (以上4種類、旭電気化学工業製) やイルガノックス1010 (チバ・ガイギー社製) などのヒンダードフェノール系酸化防止剤などが例示される。

【0015】(d) リン系酸化防止剤としては、トリス (2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスファイト、テトラキス (2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレンジフォスフォナイト、ビス (2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル) ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト、ビス (2, 4-ジ-*t*-ブチル) ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト、2, 2'-メチレンビス (4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル) オクチルホスファイト、2, 2'-エチリデンビス (4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フルオロホスフォナイト、トリス (モノノニルフェニル) ホスファイトなどが例示される。

【0016】これらの酸化防止剤は、成形時に発泡したり、高温での成形品表面からの揮散などを防止するため、20℃における蒸気圧が10⁻⁶ Pa以下のものが好ましい。上記の具体的に例示された (c) フェノール系酸化防止剤、(d) リン系酸化防止剤はいずれも蒸気圧が10⁻⁶ Pa以下のものである。

【0017】(樹脂組成物) 本発明の組成物は、(a) 熱可塑性ノルボルネン系樹脂100重量部に対して、

(b) ヒンダードアミン系耐光安定剤0.03重量部以上、好ましくは0.05重量部以上、より好ましくは0.1重量部以上、かつ1重量部以下、好ましくは0.5重量部以下、より好ましくは0.3重量部以下、

(c) フェノール系酸化防止剤0.002重量部以上、好ましくは0.005重量部以上、より好ましくは0.01重量部以上、かつ2重量部以下、好ましくは1重量部以下、より好ましくは0.7重量部以下、および

(d) リン系酸化防止剤0.002重量部以上、好ましくは0.005重量部以上、より好ましくは0.01重量部以上、かつ1重量部以下、好ましくは0.5重量部以下、より好ましくは0.3重量部以下配合したもので

ある。(b)耐光安定剤が少なすぎると耐光性、耐候性、耐熱性などが不足し、多すぎるとブリードして外観不良の原因となる。(c)フェノール系酸化防止剤が少なすぎるとやはり耐候性、耐熱性などが不足し、多すぎると着色してしまう。(d)リン系酸化防止剤が少なすぎると組成物が白濁して透明性が不足し、多すぎるとブリードにより成形品の外観が悪化するという問題を生じる。

【0018】(a)熱可塑性ノルボルネン系樹脂に

(b)ヒンダードアミン系耐光安定剤、(c)フェノール系酸化防止剤、(d)リン系酸化防止剤、さらに目的に応じて下記の添加剤を配合する方法は特に限定されない。熱可塑性ノルボルネン系樹脂と混練しても、熱可塑性ノルボルネン系樹脂溶液にこれらを配合して溶媒を除去したり、貧溶媒中で析出させてもよいが、樹脂の劣化を防止するためには、酸化防止効果の大きな(c)フェノール系酸化防止剤は、樹脂合成後、早期に配合することが好ましい。例えば、熱可塑性ノルボルネン系樹脂の重合反応液、あるいは水素添加反応液から樹脂を回収するのに加熱して溶媒を除去する場合は、除去工程で熱劣化することがあるので、その処理より前にこれらの反応液に(c)フェノール系酸化防止剤を加えることが好ましい。

【0019】(その他の添加剤)目的に応じて本発明の樹脂組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲で、これらのほかに、各種添加剤を添加してもよい。例えば、紫外線防止剤；アミン系等の帯電防止剤；脂肪族アルコールのエステル、多価アルコールの部分エステル及び部分エーテル等の滑剤；等の各種添加剤を添加してもよい。また、用途に応じて本発明の水素添加物の特性を失わない範囲で、エチレン系重合体などの樹脂やゴム質重合体を添加してもよい。

【0020】本発明においては、(e)紫外線吸収剤を併用することが好ましくは、特にベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤および／またはベンゾフェノン系紫外線吸収剤を用いることが好ましい。

【0021】ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、具体的には、2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2,2-ヒドロキシ-3,5-ビス(α,α-ジメチルベンジル)フェニル、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-*t*-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4'-*n*-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾールなどや、市販されているTinuvin 328、Tinuvin PS(共に、チ

バ・ガイギー社製)、やSEESORB709(2-(2'-ヒドロキシ-5'-*t*-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、白石カルシウム社製)などのベンゾトリアゾール誘導体などが例示される。

【0022】ベンゾフェノン系紫外線吸収剤としては、具体的には、2,4-ジヒドロキシ・ベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ・ベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシ・ベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシ・ベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシ-5-スルフォベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシ・ベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルフォベンゾフェノン・トリヒドレート、2-ヒドロキシ-4-*n*-オクトキシ・ベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクタデシロキシ・ベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-*n*-ドデシロキシ・ベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ベンジロキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシ・ベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ドデシロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシ-3-メタクリロキシ)プロポキシベンゾフェノンなどや、Uvinul 490

(2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシ・ベンゾフェノンと他の四置換ベンゾフェノンの混合物、GAF社製)、Permyl B-100(ベンゾフェノン化合物、Ferro社製)などが例示される。

【0023】(a)熱可塑性ノルボルネン系樹脂100重量部に対して、(e)紫外線吸収剤を好ましくは0.005重量部以上、より好ましくは0.01重量部以上、特に好ましくは0.02重量部以上、かつ好ましくは1重量部以下、より好ましくは0.7重量部以下、特に好ましくは0.5重量部以下配合する。紫外線吸収剤が少なすぎると耐光性、耐候性などが不足し、多すぎると成形品が着色する。

【0024】また、例えば、滑材として、特開昭63-273666号公報で公知のグリセリンモノステアレート、グリセリンモノラウレート、グリセリンジステアレート、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールジステアレート、ペンタエリスリトールトリステアレートなどの多価アルコールを部分エステル化した構造を有する化合物；特開平3-39403号公報で公知の3-(4-ノニルフェニルオキシ)-1,2-プロパンジオール、3-(ペヘニルオキシ)-1,2-プロパンジオール、2,2-ビス[4-(2,3-ジヒドロキシプロピルオキシ)フェニル]プロパンなどの多価アルコールを部分エーテル化した化合物；12-ヒドロキシステアリン酸トリグリセリド、12-ヒドロキシステアリン酸ステアリルアルコール、ペンタエリスリトール-テトラ-12-ヒドロキシステアレート、エチレングリコール-ジ-12-ヒドロキシステアレー

ト、プロピレングリコールジ-1,2-ヒドロキシステアレートなどのアルコール類の全てのOH基がOH基含有飽和脂肪酸とエステル結合した構造を有する化合物；

1,2-ヒドロキシステアリン酸モノグリセリドなどのアルコール類の一部のOH基がOH基含有飽和脂肪酸とエステル結合した構造を有する化合物などが例示される。

【0025】ゴム質重合体などを添加した場合、一般に、本発明の水素添加物の透明性は低下するが、これらの量や混練方法などによっては、水素添加物マトリックス中にゴム質重合体がマイクロドメインを形成して分散し、0.3 μm 以下、特に0.2 μm 以下のマイクロドメインを形成していれば、可視光の波長よりもゴム質重合体の直径が小さく、光が散乱しにくいので、透明性に優れて好ましい。

【0026】その場合、配合するゴム質重合体と本発明の水素添加物の屈折率の差は小さいほど、透明性に優れ、配合量が0.5～5重量%では、屈折率の差が好ましくは0.2以下、より好ましくは0.1以下、特に好ましくは0.05以下に、特により好ましくは0.02以下、配合量が0.5重量%未満では、屈折率の差が0.3以下、より好ましくは0.2以下、特に好ましくは0.1以下、特により好ましくは0.05以下にする。

【0027】水素添加物の種類が異なれば屈折率も異なるが、例えば、ゴム質重合体はモノマーの比率を変化させたり、主鎖の不飽和結合の数を水素添加などにより変化させることにより、連続的に屈折率を変えることが可能である。用いる水素添加物の屈折率に応じて、適当な屈折率を有するゴム質重合体を選択することが好ましい。

【0028】ゴム質重合体としては、特開平5-247324号公報などで公知のガラス転移温度が40℃以下のゴム質重合体为好ましい。なお、ブロック共重合したゴム質重合体などでガラス転移温度が2点以上ある場合があるが、その場合は、最も低いガラス転移温度が40℃以下であればよい。好ましい具体的としては、乳化重合または溶液重合したスチレン・ブタジエン・ゴム、スチレン・エチレン・ブタジエン・スチレン・ブロック共重合体ゴム、スチレン・エチレン・プロピレン・スチレン・ブロック共重合体ゴムなどのスチレン系ランダムあるいはブロック共重合体ゴムまたはその水素添加物；イソプレン・ゴムまたはその水素添加物；クロロプレン・ゴムまたはその水素添加物；エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・ α -オレフィン共重合体、プロピレン・ α -オレフィン共重合体などの飽和ポリオレフィンゴム；などが例示される。

【0029】水素添加物とゴム質重合体を配合する場合は、水素添加物90～99.99重量%、好ましくは95～99.98重量%、より好ましくは99～99.9

5重量%、特に好ましくは99.5～99.9重量%に配合剤10～0.01重量%、好ましくは5～0.02重量%、より好ましくは1～0.05重量%、特に好ましくは0.5～0.1重量%添加して、水素添加物中で分散させる。添加量が多すぎれば、樹脂の透明性、ガラス転移温度、耐熱性が低下する。添加量が少なすぎれば、ゴム質重合体を配合する効果が獲られない。

【0030】添加する方法はゴム質重合体が水素添加物中で十分に分散する方法であれば、特に限定されない。

例えば、ゴム質重合体を添加する場合には、ミキサー、二軸混練機などで溶融状態の水素添加物に添加して混練する方法、適当な溶剤にゴム質重合体と水素添加物を溶解し攪拌し分散した状態で両者にとっての貧溶媒中に注ぎ凝固される方法、同様の状態で溶剤を乾燥させる方法などがある。

【0031】混練する場合には、水素添加物温度が $T_g + 50^\circ\text{C} \sim T_g + 150^\circ\text{C}$ の温度で、十分にシエアをかける。水素添加物温度が低すぎると粘度が高くなり混練が困難であり、高すぎるとゴム質重合体が劣化し、粘度や融点の差により両者がうまく混練できない。

【0032】特にゴム質重合体は、水素添加物中に十分に分散するとマイクロドメインを形成する。マイクロドメインは、ほぼ球形で、粒子間での粒径のばらつきは小さい。通常、直径0.3 μm 以下、好ましくは0.2 μm 以下である。この粒径であれば、可視光線の波長より小さいため、添加による水素添加物の透明性の低下は小さく、實際上問題とならない。

【0033】(成形方法) 本発明の樹脂組成物は、周知の熱可塑性樹脂の成形法、例えば、射出成形法、押出成形法、インフレーション成形法、ブロー成形法、熱プレス成形法、カレンダー成形法、真空成形法、キャスト法などによって成形加工することができる。

【0034】(用途) 本発明の成形材料の用途としては、例えば、光ディスク(映像や音声を記録した読み出し専用のコンパクト・ディスク、レーザー・ディスク、デジタル・ビデオ・ディスク、CD-ROMなど、情報の追記と読み出しが可能なCD-Rなど、情報の書き込み・読み出し・消去・上書きが可能な相変化型ディスク、光磁気ディスクなど)、光学レンズ(カメラレンズ、光ディスク用ピックアップレンズ、レーザープリンタ用f θ レンズ、眼鏡レンズなど)、プリズム、光拡散板、光カード、光ファイバー、光学ミラー、液晶表示素子基板、導光板、偏光フィルム、位相差フィルムなどの光学材料；液体、粉体、または固体薬品の容器(注射用の液体薬品容器、アンプル、バイアル、プレフィルドシリンジ、輸液用バッグ、密封薬袋、プレス・スルー・パッケージ、固体薬品容器、点眼薬容器など)、サンプリング容器(血液検査用サンプリング試験管、薬品容器用キャップ、採血管、検体容器など)、医療器具(注射器など)、医療器具などの滅菌容器(メス用、鉗子用、

ガゼ用、コンタクトレンズ用など)、実験・分析器具(ピーカー、シャーレ、フラスコ、試験管、遠心管など)、医療用光学部品(医療検査用プラスチックレンズなど)、配管材料(医療用輸液チューブ、配管、継ぎ手、バルブなど)、人工臓器やその部品義(歯床、人工心臓、人造歯根など)などの医療用器材; 処理用または移送用容器(タンク、トレイ、キャリア、ケースなど)、保護材(キャリアテープ、セパレーション・フィルムなど)、配管類(パイプ、チューブ、バルブ、流量計、フィルター、ポンプなど)、液体用容器類(サンプリング容器、ボトル、アンブルバッグなど)の電子部品処理用器材; 被覆材(電線用、ケーブル用など)、民生用・産業用電子機器筐体(複写機、コンピューター、プリンター、テレビ、ビデオデッキ、ビデオカメラなど)、構造部材(パラボラアンテナ構造部材、フラットアンテナ構造部材、レーダードーム構造部材など)などの電気絶縁材料; 一般回路基板(硬質プリント基板、フレキシブルプリント基板、多層プリント配線板など)、高周波回路基板(衛星通信機器用回路基板など)などの回路基板; 透明導電性フィルム(液晶基板、光メモリ、面発熱体など)の基材; 半導体封止材(トランジスタ封止材、IC封止材、LSI封止材、LED封止材など)、電気・電子部品の封止材(モーター封止材、コンデンサー封止材、スイッチ封止材、センサー封止材など)の封止材; ルームミラーやメーター類のカバーなど自動車用内装材料; ドアミラー、フェンダーミラー、ビーム用レンズ、ライト・カバーなど自動車用外装材料; などが挙げられる。

【0035】(態様)本発明の態様としては、たとえば、

(1) (a)熱可塑性ノルボルネン系樹脂、(b)ヒンダードアミン系耐光安定剤、(c)フェノール系酸化防止剤、および(d)リン系酸化防止剤からなる樹脂組成物、

(2) (a)熱可塑性ノルボルネン系樹脂が、トルエンを用いたゲル・パーミエーション・クロマトグラフィ法で測定したポリスチレン換算値で、数平均分子量10,000~200,000のものである(1)記載の樹脂組成物、

(3) (a)熱可塑性ノルボルネン系樹脂が、ノルボルネン系単量体の開環重合体の主鎖構造の不飽和結合を水素添加することにより90%以上飽和させたものである(1)または(2)記載の樹脂組成物、

(4) (a)熱可塑性ノルボルネン系樹脂が、ガラス転移温度が110~200℃のものである(1)~

(3)のいずれかに記載の樹脂組成物、

(5) (a)熱可塑性ノルボルネン系樹脂100重量部に対して、(b)ヒンダードアミン系耐光安定剤0.03~1重量部、(c)フェノール系酸化防止剤0.002~2重量部、および(d)リン系酸化防止剤0.0

02~1重量部を配合したものである(1)~(4)のいずれかに記載の樹脂組成物、

(6) さらに(e)紫外線吸収剤を配合したものである(1)~(5)のいずれかに記載の樹脂組成物、

(7) (a)熱可塑性ノルボルネン系樹脂100重量部に対して、(e)紫外線吸収剤を0.005~1重量部配合したものである(6)記載の樹脂組成物、

(8) (e)紫外線吸収剤がベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤および/またはベンゾフェノン系紫外線吸収剤を含有するものである(6)または(7)記載の樹脂組成物、

(9) 光学材料である(1)~(8)のいずれかに記載の樹脂組成物、

(10) (8)または(9)記載の樹脂組成物からなる成形品、

(11) 光学部品である(10)記載の成形品、などが例示される。

【0036】

【実施例】以下に参考例、実施例、比較例を挙げて、本発明を具体的に説明する。なお、耐候性試験は紫外線フェードメータを用いてブラックパネル温度63℃にて200時間紫外線照射し、耐熱性試験は85℃にて700時間放置して行った。

【0037】参考例1

(開環重合体の製造)窒素雰囲気下、脱水したトルエン690重量部に、1,4-メタノー1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン300重量部、1-ヘキセン1.1重量部、塩化タングステンの0.3重量%トルエン溶液11重量部、テトラブチルスズ0.6重量部を加え、60℃、常圧にて1時間重合させた。トルエンを溶剤に用いた高速液体クロマトグラフィー(ポリスチレン換算)より、得られたポリマーの数平均分子量(Mn)は17,700、重量平均分子量(Mw)は35,400、分子量分布(Mw/Mn)は2.00であった。

【0038】(水素添加物の製造)この重合反応溶液240重量部にアルミナ担持ニッケル触媒(触媒1重量部中、ニッケル0.70重量部、酸化ニッケル0.2重量部、細孔容積0.8cm³/g、比表面積300cm²/cm)6重量部とイソプロピルアルコール5重量部を加え、オートクレープ中で230℃、45kgf/cm²で5時間反応させた。

【0039】水素添加触媒を濾過して除去した水素添加反応溶液をアセトン250重量部とイソプロパノール250重量部の混合溶液に、攪拌しながら注いで、樹脂を沈澱させ、濾別して回収した。さらにアセトン200重量部で洗浄した後、1mmHg以下に減圧した真空乾燥器中、100℃で24時間乾燥させた。収率は99%であった。¹H-NMRによるポリマー主鎖の二重結合の水素添加率は99.9%以上、芳香環構造の水素添加率は99.8%であった。シクロヘキサンを溶剤に用いた

高速液体クロマトグラフィー（ポリイソブレン換算）より、得られた水素添加物の数平均分子量（ M_n ）は22,600、重量平均分子量（ M_w ）は42,500、分子量分布（ M_w/M_n ）は1.88で、ガラス転移温度（ T_g ）は136℃であった。また、厚さ1mmのプレス成形シートを用いて測定した応力-光学係数 C_R 、 C_θ はそれぞれ $1370 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ 、 $-5.0 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ であった。

【0040】この水素添加物を樹脂温350℃で射出成形し、厚さ1.2mm、直径12.5cmのコンパクトディスクの規格にあったドーナツ状の円板を作製し、光透過率（波長830nm）、複屈折値（ダブルパス、波長633nm）および吸水率を測定した。その結果、複屈折値（円板の半径25~60nmの範囲）10nm以下、吸水率0.1%以下であった。

【0041】同様に、厚さ1mm、90mm×10mmの平板を作製し、断面が長径200mm、単径80mmの楕円形をした高さ10mmの楕円柱を同形に4等分した治具の曲面にこの平板を固定して、25℃のラードに1時間浸漬したが、クラックは認められなかった。また、限界応力は750kgf/cm²以上であった。

【0042】さらに、上記円板を酢酸エチルおよびアセトンに室温で20時間浸漬し、外観の変化を観察した。耐薬品性は、97.6%硫酸および28%アンモニア水中に室温で20時間浸漬し、外観の変化を観察した。

【0043】実施例1

(a) 熱可塑性ノルボルネン系樹脂である参考例1で得た水素添加物100重量部に対し、(b) ヒンダードアミン系耐光安定剤（1-[2-(3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ)エチル]-4-[3-3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、サノール LS-2626、三共株式会社製）0.2重量部、(c) ヒンダードフェノール系酸化防止剤（Irganox 1010、チバガイギー社製）0.1重量部、(d) リン系酸化防止剤（2,2-メチレンビス（4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル）オクチルホスファイト、HP-10、旭電気化学工業製）0.05重量部、(e) 紫外線吸収剤（2-(2'-ヒドロキシ-5'-*t*-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、SEESORB709、白石カルシウム社製）0.05重量部を配合して、2軸混練機（東芝機械製TEM-35B、スクリュウ径37mm、 $L/D=32$ 、スクリュウ回転数250rpm、樹脂温度265℃、フィードレート10kg/時間）で混練して、本発明の組成物のペレットを得た。

【0044】このペレットを、下記の条件で射出成形して、厚さ3mm、50mm×90mmの試験片を製造した。

成形機： 東芝機械株式会社製、IS-350FB

-19A

型締め圧： 80t

樹脂温度： 280℃

金型温度： 固定側可動側共100℃

【0045】この試験片の波長430nmの光線透過率は90.2%であり、耐候試験後は88.9%、耐熱試験後は87.7%であった。

【0046】また、参考例1と同様に、コンパクトディスク規格の円板を成形して測定した複屈折値は10nm以下、吸水率は0.1%以下、同様に25℃のラードに1時間浸漬してもクラックが認められず、限界応力は750kgf/cm²以上であり、酢酸エチル、アセトン、97.6%硫酸、28%アンモニア水にそれぞれ20時間浸漬しても外観の変化はなく、(b) ヒンダードアミン系耐光安定剤、(c) ヒンダードフェノール系酸化防止剤、(d) リン系酸化防止剤、(e) 紫外線吸収剤などの複合添加により、(a) 熱可塑性ノルボルネン系樹脂の性質がほとんど影響を受けないことがわかった。

【0047】比較例1

(a) 熱可塑性ノルボルネン系樹脂である参考例1で得た水素添加物100重量部に対し、(c) ヒンダードフェノール系酸化防止剤（Irganox 1010、チバガイギー社製）0.1重量部のみを配合し、(b) ヒンダードアミン系耐光安定剤、(d) リン系酸化防止剤、(e) 紫外線吸収剤を配合しないこと以外は実施例1と同様にして組成物のペレットを得、試験片を得た。

【0048】この試験片の波長430nmの光線透過率は90.2%であり、耐候試験後は84.1%、耐熱試験後は81.0%であった。

【0049】比較例2

(a) 熱可塑性ノルボルネン系樹脂である参考例1で得た水素添加物100重量部に対し、(b) ヒンダードアミン系耐光安定剤（サノール LS-2626）0.1重量部、(c) ヒンダードフェノール系酸化防止剤（Irganox 1010、チバガイギー社製）0.1重量部、(e) 紫外線吸収剤（SEESORB709）0.05重量部を配合し、(d) リン系酸化防止剤を配合しないこと以外は実施例1と同様にして組成物のペレットを得、試験片を得た。

【0050】この試験片の波長430nmの光線透過率は90.2%であり、耐熱試験後は87.6%であった。耐候試験後は白濁して透明ではなくなった。

【0051】実施例2

(a) 熱可塑性ノルボルネン系樹脂である参考例1で得た水素添加物100重量部に対し、(b) ヒンダードアミン系耐光安定剤（サノール LS-2626）0.3重量部、(c) ヒンダードフェノール系酸化防止剤（Irganox 1010）0.1重量部、(d) リン系酸化防止剤（HP-10）0.05重量部、(e) 紫外線

13

吸収剤としてベンゾフェノン系のもの（2-ヒドロキシ-4-*n*-ドデシロキシ・ベンゾフェノン、SEESOR B103、旭電気化学社製）0.03重量部を用いる以外は実施例1と同様に本発明の組成物のペレットを得、試験片を得た。

【0052】この試験片の波長430nmの光線透過率は90.2%であり、耐候試験後は87.9%、耐熱試験後は86.3%であった。

【0053】

【発明の効果】本発明の熱可塑性ノルボルネン系組成物 10

14

は、(b) ヒンダードアミン系耐光安定剤、(c) フェノール系酸化防止剤、および(d) リン系酸化防止剤など樹脂の劣化を防止する添加剤を複数種含むことにより、耐候性、耐光性、耐熱性などに優れ、樹脂の劣化が小さく、特に長期間高温環境下に放置された場合の劣化が小さい。また、樹脂組成物は白濁せず、透明であり、複屈折性が小さく、吸水率が小さく、耐油脂劣化性も小さく、限界応力が大きく、耐溶媒性や耐薬品性に優れた(a) 熱可塑性ノルボルネン系樹脂の特性のほとんどをそのまま有している。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 47/00	L K D		C 0 8 L 47/00	L K D
	L K E			L K E
	L K F			L K F